

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WATER AND OIL REPELLENT AND COMPOSITION THEREOF

Patent Number: JP1153784
Publication date: 1989-06-15
Inventor(s): AMIMOTO YOSHIO; others: 02
Applicant(s): DAIKIN IND LTD
Requested Patent: ☐ JP1153784
Application Number: JP19870314427 19871211
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K3/18; D06M15/277
EC Classification:
Equivalents: JP1777849C, JP4065113B

Abstract

PURPOSE: To obtain the title composition having improved whitening phenomena, dusting phenomena and performance at low-temperature atmosphere, by mixing a specific (meta)acrylic ester, ethylhexyl (meta)acrylate and ethylene in a constant ratio.
CONSTITUTION: (A) ≥ 80 wt.% (meta)acrylic ester containing fluoroaliphatic group (e.g. formula I, II), is mixed with (B) 2-20wt.% ethylhexyl (meta)acrylate and (C) 0-10wt.% ethylene or other copolymerizable, substituted ethylene to give the aimed composition.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-153784

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月15日

C 09 K 3/18
D 06 M 15/277

1 0 2

6958-4H
7438-4L

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 撥水撥油剤及び撥水撥油剤組成物

⑮ 特 願 昭62-314427

⑯ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑰ 発 明 者 網 本 吉 雄 大阪府高槻市大蔵司2丁目15-9

⑱ 発 明 者 新 庄 正 義 大阪府摂津市北別府町3-25

⑲ 発 明 者 林 和 則 大阪府摂津市一津屋2-21-21

⑳ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

撥水撥油剤及び撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A)フルオロ脂肪族基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル80重量%以上、

(B)アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル2～20重量%、及び

(C)エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン0～10重量%

から成る共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

2. アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル(B)の量が2～10重量%である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤。

3. エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン(C)がアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルであり、その量が2～10重量%である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤。

4. (A)フルオロ脂肪族基を有するアクリル酸

エステル又はメタクリル酸エステル80重量%以上、

(B)アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル2～20重量%、及び

(C)エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン0～10重量%

から成る共重合体に、

(D)トリクロロトリフルオロエタン、及び

(E)噴射剤

を配合して成る撥水撥油剤組成物。

5. アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル(B)の量が2～10重量%である特許請求の範囲第4項記載の撥水撥油剤組成物。

6. エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン(C)がアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルであり、その量が2～10重量%である特許請求の範囲第4項記載の撥水撥油剤組成物。

7. 噴射剤(E)が炭素数1又は2のフルオロアルカン又はクロロフルオロアルカンである特許請求の範囲第4項記載の撥水撥油剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、フルオロ脂肪族基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤及び撥水撥油剤組成物に関する。

<従来技術>

従来、撥水撥油剤としてフルオロ脂肪族基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを25～75重量%含有する共重合体が種々の目的に応じて用いられている。また、家庭等において簡易に使用できる撥水撥油剤組成物として、前記共重合体を有機溶剤に溶解し、噴射剤を加えたエアゾール組成物が知られている(特開昭54-79186号公報及び特開昭58-104978号公報参照)。

エアゾール撥水撥油剤組成物は、簡易に被処理体に塗布することができ、そのあと風乾による自然乾燥だけで撥水撥油効果を発現することができる。しかし、スプレームラなどにより生ずる白化

現象又は粉ふき現象、あるいは低温雰囲気で処理したときに有機溶剤の揮発性低下などによる撥水撥油性の低下が問題となることがある。

溶剤として、従来、一般的に1,1,1-トリクロロエタンが使用されている。これは、揮発性が低い上に塩素系特有の悪臭を放つ欠点を有する。そこで、これをトリクロロトリフルオロエタンに代えることが考えられる。しかしながら、従来の撥水撥油剤の有効成分に対してトリクロロトリフルオロエタンを使用した場合、白化現象又は粉ふき現象は解決されないばかりかかえってその現象が甚だしくなることが分かった。

<発明の目的>

本発明の目的は、有機溶剤をトリクロロトリフルオロエタンとすることを前提として、白化現象及び粉ふき現象が改善され、並びに低温雰囲気処理するときの撥水撥油性が向上した撥水撥油剤及び撥水撥油剤組成物を提供することにある。

<発明の構成>

本発明者らは、

-3-

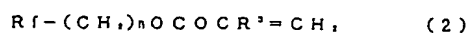
溶剤として、従来、一般的に使用される1,1,1-トリクロロエタンの代わりに揮発性の高いトリクロロトリフルオロエタン(D)を使用する場合に、

(A)フルオロ脂肪族基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル80重量%以上、

(B)アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル2～20重量%、及び

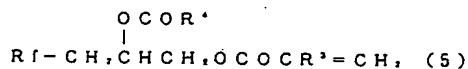
(C)エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン0～10重量%から成る共重合体を撥水撥油剤の有効成分とすることによって上記問題を解決できることを見出した。

フルオロ脂肪族基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル(A)は、代表的なものとして、式:



-5-

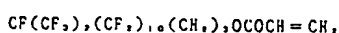
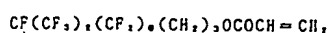
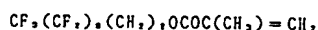
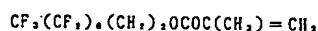
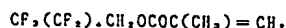
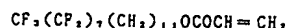
-4-

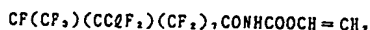
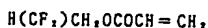
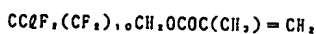
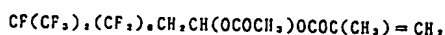
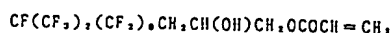
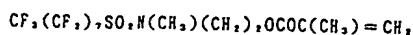
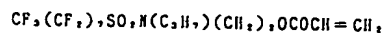


[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R'は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R⁴は水素またはメチル基、R⁴は炭素数1～10のアルキル基、nは1～10の整数を表わす。]

で示される化合物を挙げることができる。

さらに、その具体例としては、





等を挙げることができる。上記のアクリル酸エステル化合物に対するメタクリル酸エステル化合物、及び上記のメタクリル酸エステル化合物に対するアクリル酸エステル化合物も使用可能である。

単量体(A)は、共重合体中80重量%以上で含まれる。このときには、合成繊維に対する良好な撥水撥油性が得られ、80重量%よりも少ないときには得られない。

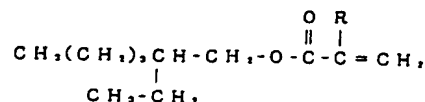
アクリル酸エチルヘキシル又はメタクリル酸エチルヘキシル(B)は、通常、アクリル酸2-エチルヘキシル又はメタクリル酸2-エチルヘキシルであり、

-7-

$RO(CH_2CH_2O)_nH$ (ここで、Rはアルキル基、nは1以上の整数である。)とのエステル、(2)酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3)スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪酸のアリルエステル類、(6)ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7)N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類、(8)2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類、並びに(9)ジメタクリル酸エチレン等のアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールのアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルなどである。

単量体(C)は共重合体中0~10重量%の範囲

-9-



[式中、Rはメチル基又は水素である。]

で示される化合物である。

単量体(B)は共重合体中2~20重量%の範囲で含まれ、好ましくは、2~10重量%の範囲で含まれる。2重量%よりも少ないときには、白化現象乃至粉ふき現象が改善されない。20重量%よりも多いときには、単量体(A)が80重量%よりも少なくなるので、良好な撥水撥油性が得られない。

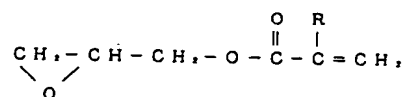
他の共重合可能な置換エチレン(C)には種々のものがあるが、例示すると、

(1)アクリル酸及びメタクリル酸並びにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、 β -ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、

-8-

で含まれる。

エチレン又は他の共重合可能な置換エチレン(C)のうち、好ましいものは、式:



[式中、Rはメチル基又は水素である。]

で示されるアクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルである。これを共重合させた三元重合体は、天然繊維に対する良好な撥水撥油性も与える。これをエチレン又は他の共重合可能な置換エチレンと併用することも可能である。アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルの共重合体中2~10重量%の範囲で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、2~8重量%の範囲で含まれる。2重量%よりも少ないときは、天然繊維に対する良好な撥水撥油性が得られない。10重量%よりも多いときは、白化現象乃至粉ふき現象が改善されない。

本発明の撥水撥油性剤を製造するには、単量体

(A)、単量体(B)及び要すれば単量体(C)を、ビニル化合物の重合に適用される公知の方法で重合すればよい。重合は、搅拌机及び外部からの加熱又は冷却する手段を備えた容器の中で行う。重合反応の方式は、任意に選択することができ、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合等のいずれをも使用することができる。重合は、溶剤を使用した溶液重合により行うことが好ましい。生成する溶液は、通常、他の成分を単に加えることによって本発明の組成物を直接製造するのに用いられる。

溶液重合において、溶剤として、トリクロロトリフルオロエタンを単独で使用するのがよい。また、トリクロロトリフルオロエタン以外の低沸点の他の溶剤、例えば、アセトン、テトラクロロジフルオロエタン(1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジフルオロエタン)をトリクロロトリフルオロエタンとの合計重量に対して50重量%以下で加えてトリクロロトリフルオロエタンと併用することも可能である。

-11-

と撥水撥油性が低下し、また50000よりも高いと白化及び粉ふき現象がおこる。共重合体の分子量は特に好ましくは5000~30000である。

本発明の撥水撥油剤組成物において、溶剤のトリクロロトリフルオロエタン(D)は、通常、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンである。その量は、共重合体が共重合体と溶剤との合計重量に対して0.2~2.0重量%になるような量であることが好ましい。

噴射剤(E)は、炭素数1又は2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカン、LPGガス又は炭酸ガスであることが好ましい。炭素数1又は2のフルオロアルカンもしくはクロロフルオロアルカンの代表的な例としては、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、これらの2種以上の混合物などが挙げられ、ジクロロジフルオロメタンが望ましい。噴射剤

溶液重合は、例えば、以下のようにして行える。単量体混合物を溶剤に添加し、単量体濃度を5~50重量%とし、単量体溶液の温度を40~150℃にして、触媒の存在下で重合を行う。触媒は、ビニル系不飽和化合物の溶液重合を開始させるための周知の薬剤のいずれであってもよく、通常、溶剤に可溶な過酸化物及びアゾ化合物が用いられる。かかる過酸化物には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化アシル、 α -ブチルパーベンゾエート等の有機パーエステル、過酸化ジ- α -ブチル等の過酸化ジアルキル等があり、アゾ化合物には、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。触媒の量は、通常、単量体重量に対して0.1~2%である。

溶媒のみ又は他の条件では分子量を制御するのに不十分な場合には、アルカン(C_{10} ~ C_{20})チオール等の連鎖移動剤を少量加えてもよい。

共重合体の分子量は1000~50000であることが好ましい。分子量が1000よりも低い

-12-

(E)の量は、共重合体と溶剤の合計重量に対して0.05~2倍であることが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物を製造するには、例えば、単量体(A)、(B)及び(C)をトリクロロトリフルオロエタン(D)中で溶液重合して得られた重合体溶液に、更にトリクロロトリフルオロエタン(D)を加え、次いで噴射剤(E)を混合すればよい。

<発明の効果>

本発明の撥水撥油剤の利点は、トリクロロトリフルオロエタンを溶剤としてエアゾール組成物としたとき、以下の通りである。

①あらゆる条件下でのスプレー時の布の粉ふき及び白化現象が著しく改良されている。

②低温処理した場合においても、合成繊維に対して良好な撥水撥油性、特に良好な撥水性を示し、アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルを共重合体の成分とするときは、天然繊維に対しても同様である。

又、本発明の撥水撥油剤組成物の利点は、以下

の通りである。

①塩素系特有の悪臭がしないエアゾール組成物である。

②引火性のない安全なエアゾール組成物である。

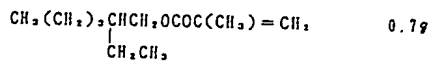
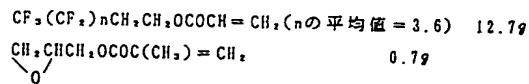
本発明の撥水撥油剤及び撥水撥油剤組成物は、和服に代表される高級服地への使用、及び冬山のような悪条件下での使用などが可能であり、その用途は幅広い。

<実施例>

以下に本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例 1

4 つ口 200 cc フラスコに



トリクロロトリフルオロエタン 61.1g

テトラクロロジフルオロエタン 23.5g

アセトン 9.4g

を加え、温度計、ガラス管、攪拌器及びコンデン

サーを取り付け、50℃に加熱しながらチッ素ガスをふき込みフラスコ内を十分にチッ素ガスで置換した。その後、0.25gの1-ブチルパーオキシジバレートを加え、2時間50℃で重合せしめた。

ガスクロマトグラフィーで確認したところ、モノマーの重合率はいずれも100%であった。蒸発乾固法により測定して、重合体濃度は13.0重量%であった。蒸気圧浸透圧法による重合体の分子量平均は、約20000であった。

このようにして得られた重合体溶液をトリクロロトリフルオロエタンで希釈し、重合体の濃度を0.5重量%に調整し、その70gとジクロロジフルオロメタン30gを混合せしめてエアゾール組成物を調製した。

このエアゾール組成物を試験体として、白化度(白化の有無)及び撥水撥油性の試験を行った。白化度及び撥水撥油性の試験は以下のようにして行った。

[白化度]

- 15 -

垂直に固定したナイロン黒色布に、10cm離れた所から噴射量が10g/200cm²になるよう室温にてエアゾールを噴射し目視にてその白化の有無を評価した。

○：白化無し。

×：白化有り。

[撥水撥油性]

撥水性試験方法は、JIS L-1092のステレー法に従った。撥油性試験方法はAATCC-TM-118-1986の方法に従った。試料布の作成及び撥水撥油性測定の間はその周辺温度を5℃に保った。垂直に固定した各種布に10cm離れた所から噴射量が10g/200cm²になるようにエアゾールを噴射して試験布を作成して、5分後に撥水撥油試験を行った。撥水性及び撥油性それぞれの評価基準を第1表及び第2表に示す。なお、撥水性Noの右肩に付した+は、評価基準値よりも若干良好な値を有することを表す。

第1表

| 撥水性No | 状 態 |
|-------|----------------|
| 100 | 表面に付着湿潤がない |
| 90 | 表面にわずかに付着湿潤を示す |
| 80 | 表面に部分的湿潤を示す |
| 70 | 表面に湿潤を示す |
| 50 | 表面全体に湿潤を示す |
| 0 | 裏裏面が完全に湿潤を示す |

第2表

| 撥油性 | 試 験 溶 液 | 状 態 |
|-----|----------------------------|----------|
| 8 | n-ヘプタン | 試験溶液をはじく |
| 7 | n-オクタン | |
| 6 | n-デカン | |
| 5 | n-ドデカン | |
| 4 | n-テトラデカン | |
| 3 | n-ヘキサデカン | |
| 2 | n-ヘキサデカン/ヌジョール(35/65(重量比)) | |
| 1 | ヌジョール | はじかない |
| 0 | ヌジョール | |

試験結果を第3表に示す。

実施例2～8及び比較例1～6

実施例1と同様にして、第3表に示す組成で重

合を行い、実施例 2～8 及び比較例 1～6 についてエアゾール組成物を調製し、試験に供した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

| 使用モノマー | 組成比 | 白化度 | ポリエステル/コットン | 撥水性 | 油性 | 撥水性/油性 | 網 |
|----------------|----------|-----|-------------|-------|--------|--------|-------|
| 1 SFA-EHMA-GMA | 90:5:5 | ○ | 90°/6 | 80°/5 | 100°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 2 SFA-EHMA-GMA | 96:2:2 | ○ | 100/6 | 90°/5 | 100°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 3 SFA-EHMA-GMA | 84:8:8 | ○ | 90°/5 | 80°/5 | 100°/5 | 100/5 | 100/4 |
| 4 SFA-EHMA-GMA | 80:10:10 | ○ | 80°/5 | 80°/5 | 90°/6 | 100/5 | 100/4 |
| 5 SFA-EHMA-GMA | 88:2:10 | ○ | 90°/6 | 80°/5 | 100°/6 | 100/6 | 100/4 |
| 6 SFA-EHMA-GMA | 88:10:2 | ○ | 90°/6 | 80°/5 | 100°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 7 SFA-EHMA | 95:5 | ○ | 50°/2 | 50°/2 | 80°/4 | 80°/5 | 50/3 |
| 8 SFA-EHMA-GMA | 89:10:1 | ○ | 50°/3 | 50°/3 | 80°/4 | 80°/5 | 50/3 |
| 1 SFA | 100 | × | 100/6 | 80°/5 | 100°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 2 SFA-GMA | 95:5 | × | 100/6 | 80°/5 | 100°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 3 SFA-EHMA-GMA | 98:1:1 | × | 90°/5 | 80°/5 | 100°/5 | 100/5 | 100/4 |
| 4 SFA-EHMA-GMA | 89:1:10 | × | 80°/5 | 80°/5 | 90°/5 | 100/6 | 100/4 |
| 5 SFA-EHMA-GMA | 70:20:10 | × | 50°/2 | 50°/2 | 70°/3 | 70/3 | 50/2 |
| 6 SFA-MMA | 90:10 | × | 50°/1 | 50°/1 | 70°/2 | 50/2 | 50/1 |

注 1) SFA: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$, $n=3, 6$ EHMA: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

GMA: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2)=\text{CH}_2$

MMA: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_3$